Ueber das m-Xylochinonoxim.
Ueber die Carbaniloxime.
Ueber das Thiënaethylamin.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Walter Schulthess
von Zürich.

Zürich
Druck von F. Schulthess
1888.

Ueber das m-Xylochinonoxim.

Ueber die Carbaniloxime.

Ueber das Thiënaethylamin.

Ueber das m-Xylochinonoxim.
Ueber die Carbaniloxime.
Ueber das Thiënaethylamin.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Walter Schulthess
von Zürich.

Zürich
Druck von F. Schulthess
1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0052

Seinem hochverehrten Lehrer

Hrn. Prof. Dr. H. Goldschmidt

in dankbarer Hochachtung

gewidmet

vom Verfasser.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1887 bis März 1888 im chem.-analyt. Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Goldschmidt bin ich für den Beistand und die Theilnahme, mit welcher er mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützte, zu grösstem Danke verpflichtet.

Eine diese Untersuchungen betreffende Mittheilung findet sich schon in den Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. XX. p. 1700 publizirt.

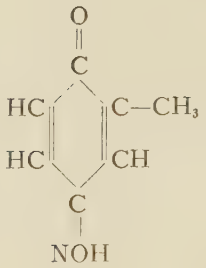
I.

Ueber das m-Xylochinonoxim.

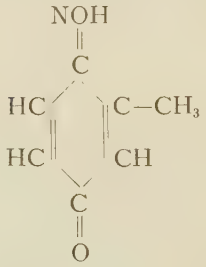
Wie bereits seit längerer Zeit bekannt ist, liefern die Chinone, mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt, erst Monoxime[1]), dann Dioxime[2]) und zwar hat es sich herausgestellt, dass Chinone, bei bei welchen die Ketongruppen den substituirenden Gruppen gegenüber nicht die gleiche Stellung einnehmen, zuerst immer nur ein bestimmtes Monoxim bilden und nicht, wie man hätte erwarten können, ein Gemenge der zwei möglichen Monoxime.

So wurde von Goldschmidt und Schmid[3]) aus dem Toluchinon nur das mit dem Nitrosoorthokresol identische Toluchinonoxim

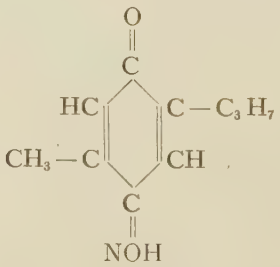
[1]) Berl. Ber. XVII p. 2063.
[2]) Berl. Ber. XX p. 613.
[3]) Loco citato.



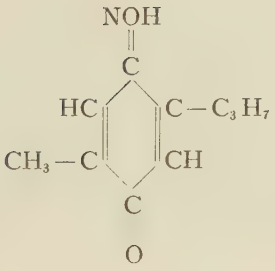
erhalten, während sich von dem zweiten möglichen Monoxim



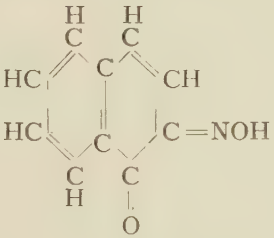
nichts gebildet hatte. In gleicher Weise erhielten sie aus dem Thymochinon das mit dem Nitrosothymol identische Thymochinonoxim:



auch hier wurde nichts von dem zweiten möglichen Thymochinonoxim (Nitrosocarvacrol) erhalten.

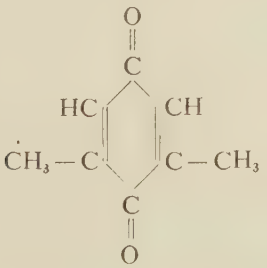


Auch aus dem β-Naphtochinon [1]) wurde nur das mit dem β-Nitroso-α-Naphtol identische Naphtochinonoxim



gewonnen.

Es schien nun von Interesse, das m-Xylochinon,



dessen Ketongruppen zu den beiden Methylgruppen

[1]) Berl. Ber. XVII p. 1151.

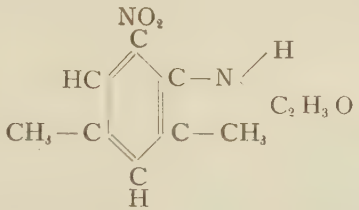
ebenfalls verschiedene Lagen einnehmen, in dieser Hinsicht zu prüfen. Die Untersuchung hat nun ergeben, dass das m-Xylochinon sich ähnlich wie das Toluchinon und Thymochinon verhält, d. h. es bildet bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin nur ein bestimmtes Monoxim.

Darstellung von m-Xylochinon.

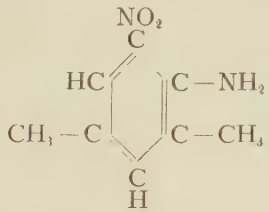
Zur Darstellung des für die vorliegende Untersuchung erforderlichen m-Xylochinons benützte ich zuerst käufliches rohes Xylidin. Gleiche Theile Xylidin und Eisessig wurden so lange unter Rückfluss gekocht, bis eine Probe, in Wasser gegossen, erstarrte. Zur Trennung der gebildeten Acetxylidine, des Meta- und Paraacetxylids, wendet man nun zweckmässig folgendes Verfahren an. Man lässt das gebildete Reactionsprodukt (jedoch ohne mit Wasser zu versetzen) einige Zeit bei einer Temperatur von 10° C. stehen; der Kolbeninhalt erstarrt dann zum Theil zu einer weisslichen, festen Masse, die hauptsächlich aus m-Acetxylid besteht, während p-Acetxylid nebst vorhandenen Schmieren sich in der Lösung vorfinden. Man lässt die Flüssigkeit ablaufen, und krystallisirt das zurückbleibende m-Acetxylid ein Mal aus Alkohol um. Es werden so schöne, perlmutterglänzende Schuppen erhalten, die aus

beinahe ganz reinem m-Acetxylid bestehen und deren Schmelzpunkt bei 127° C. liegt.

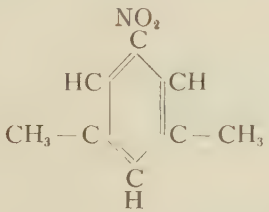
Diese Verbindung wurde hierauf nach der Vorschrift von Nölting und Forel[1]) mittelst rauchender Salpetersäure in Acetnitroxylid (F.P.172 — 173° C.)



übergeführt, dieses mittelst concentrirter Schwefelsäure zu Nitroxylidin (F.P. 76°)

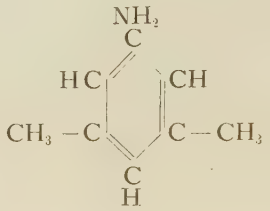


verseift und letzteres durch salpetrige Säure in s-Nitroxylol (F. P. 74 — 75°)

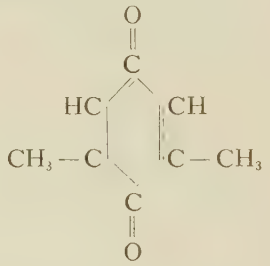


[1]) Berl. Ber. XVIII p. 2677.

verwandelt; durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure gelangte ich zum s-m-Xylidin,



das dann nach Schniter's Modification [1]) des Nietzki'schen Verfahrens zur Darstellung von Chinonen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt, das m-Xylochinon



lieferte.

Da die Darstellung grösserer Mengen des Chinons auf diesem Wege sehr umständlich und zeitraubend ist, so benützte ich später die Vorschrift von Nölting und Baumann [2]), nach welcher Mesidin, mit einer bestimmten Menge Chromsäure oxydirt, ebenfalls m-Xylochinon liefert. Das auf diesem Wege

[1]) Berl. Ber. XX p. 2282.
[2]) Berl. Ber. XVIII p. 1151.

erhaltene Chinon wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt; es stellt dann gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 74°C. dar.

Darstellung von m-Xylochinonoxim.

Aehnlich wie das Benzochinon und Toluchinon wird das m-Xylochinon durch eine concentrirte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin unter Verkohlung zersetzt; man ist daher genöthigt, in ziemlich verdünnter Lösung zu arbeiten. Man löst 5 gr. m-Xylochinon in 1000 cbcm. Wasser, fügt 5 gr. salzsaures Hydroxylamin zu und lässt die gelinde erwärmte Lösung erkalten. Es scheiden sich lange goldglänzende Nadeln ab, die sofort analysenrein sind; ihr Schmelzpunkt liegt bei 165°C; es tritt beim Schmelzen vollständige Zersetzung ein. Die Analyse zeigte, dass ein Xylochinonoxim vorlag.

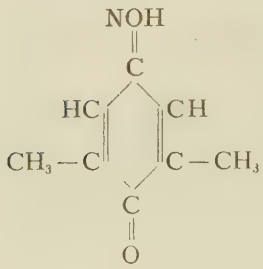
I. 0.1646 gr. Substanz gaben 13.7 cbcm. Stickstoff bei einer Temperatur von 14° und einem Barometerstand von 729 mm.

II. 0.1656 gr. Substanz gaben 0.3876 gr. Kohlensäure und 0.0874 gr. Wasser.

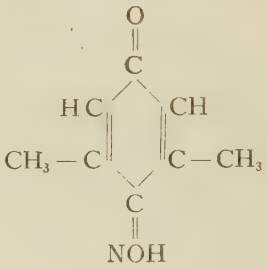
	Gefunden		Berechnet für $C_8H_9NO_2$
	I.	II.	
C	—	63.82	63.57
H	—	5.86	5.96
N	9.38		9.27

In Alkalien ist dieser Körper mit brauner Farbe löslich; durch Säuren wird er aus dieser Lösung in Form von gelblichen Nadeln gefällt.

Für dieses m-Xylochinonoxim sind nun zwei Formeln möglich, die ich mit a und b bezeichnen will:



a.



b.

Die Untersuchung hat nun gezeigt, dass dem entstandenen Oxim die Formel a zukommt; der Beweis wird in der Folge erbracht werden. Von den Derivaten des Körpers wurden die folgenden dargestellt.

Aethylkohlensaures Xylochinonoxim.

$$C_6H_2(CH_3)_2\begin{cases}O\\NO\,COO\,C_2H_5\end{cases}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung benützte ich die Vorschrift von J. F. Walker[1]) zur Bereitung von aethylkohlensaurem Nitrosophenol. m-Xylochinonoxim wurde in absolutem Aether gelöst und hierauf die zur Bereitung des Natriumsalzes nöthige Menge Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, zugegeben. Das Natriumsalz schied sich in Form eines dunkelbraunen Niederschlages aus, der mit wenig Aether gewaschen und dann abgepresst wurde. Dieses Natrium-m-Xylochinonoxim $C_6H_2(CH_3)_2\begin{cases}O\\NO\,Na\end{cases}$ wurde in absolutem Aether aufgeschwemmt und mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureaethylester versetzt; zur Beschleunigung der Reaction erwärmt man zweckmässig auf dem Wasserbad. Sobald die dunkle Farbe des Natriumsalzes in eine helle übergegangen ist, wird der Aether verdunstet und die Masse mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Verdunsten dieses Lösungsmittels erhält man eine gelbe Masse, die behufs weiterer Reinigung

[1]) Berl. Ber. XVII p. 400.

nochmals aus Chloroform oder Benzol umkrystallisirt wird. Man erhält so das aethylkohlensaure m-Xylochinonoxim in Form von schwefelgelben fächerförmig gruppirten Krystallen vom F. P. 86°C.

0 . 2059 gr. Substanz gaben 11 . 2 cbcm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 715 mm und einer Temperatur von 8°C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_4$
N	6 . 17	6 . 30

Nitroxylenol $C_6H_2(\overset{1.3}{C}H_3)_2\overset{2}{O}H\overset{5}{N}O_2$.

Die Oxydation von m-Xylochinonoxim zu Nitroxylenol findet am besten in eisessigsaurer Lösung statt. Man löst das Oxim in Eisessig und fügt die berechnete Menge ganz concentrirter Salpetersäure tropfenweise und unter Kühlung zu. Die Lösung färbt sich dunkelroth, nimmt aber nach einiger Zeit wieder die frühere, helle Farbe an. Versetzt man nun mit viel Wasser, so scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Es werden so wenig gefärbte, glasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 167° erhalten, die der Analyse zufolge aus Nitroxylenol bestehen.

I. 0.1351 gr. Substanz gaben 11 cbcm. feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 17°C. und einem Druck von 706 mm.

II. 0.0932 gr. Substanz gaben 7.3 cbcm. feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 18°C. und einem Druck von 719 mm.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_9NO_3$
	I.	II.	
N	8.76	8.52	8.38

In Alkalien löst sich der Körper mit gelber Farbe auf. Reducirt man dieses Nitroxylenol mittelst Zinn- und Salzsäure und entfernt das gelöste Zinn mittelst Schwefelwasserstoff, so erhält man durch rasches Verdampfen dieser Lösung Krystalle desselben Amidoxylenols, wie sie durch Reduction des Oxims erhalten werden.

Salzsaures Amidoxylenol

$C_6H_2(CH_3)_2OH\,NH_2, HCl + H_2O$.

Durch ein Gemisch von Zinnchlorür und Salzsäure wird das m-Xylochinonoxim sehr leicht reducirt. Man befreit die Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn und dampft dann die filtrirte Lösung rasch ein. Beim Erkalten

scheiden sich perlmutterglänzende Schuppen von salzsaurem Amidoxylenol aus, die bei 100° ein Molecül Krystallwasser verlieren und dabei in ein weisses Pulver übergehen.

I. 0.1403 gr. Substanz verloren, bei 100° getrocknet 0.0135 gr. Wasser.

II. 0.1268 gr. Substanz gaben 0.1037 gr. Chlorsilber.

III. 0.1826 gr. wasserhaltiger Substanz gaben 11.9 cbcm. feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 14°C. und einem Druck von 726 mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2OHNH_2, HCl + H_2O$
I. H_2O	9.62	9.40
II. N	7.19	7.31

		Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2OHNH_2, HCl$
III. Cl	20.24	20.52

Die Lösung des salzsauren Salzes sowohl wie diejenige des freien Amidoxylenols oxydirt sich an der Luft sehr schnell; die Krystalle hingegen sind sehr beständig. Das freie Amidoxylenol wird erhalten, wenn man zu der concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes concentrirte Natriumcarbonatlösung fügt. Es wird so in Form von feinen, weissen Nädelchen erhalten, die durch Um-

krystallisiren aus Benzol in schwachroth gefärbte Blätter vom Schmelzpunkt 138° C. übergehen.

Constitution des m-Xylochinonoxims.

Um zu erfahren, welche der beiden möglichen Constitutionsformeln dem erhaltenen m-Xylochinonoxim zukomme, versuchte ich zuerst, die Nitrosoverbindung des s-m-Xylenols darzustellen, um dann durch eine directe Vergleichung des erhaltenen Nitrosoxylenols mit dem m-Xylochinonoxim Schlüsse auf die Constitution des letztern ziehen zu können.

Es gelang mir jedoch ungeachtet der Anwendung der verschiedensten Verfahren nicht, eine solche Nitrosoverbindung zu erhalten, und war ich desshalb genöthigt, die Constitutionsfrage auf einem andern Wege zu lösen. Dazu eignete sich am besten das durch Nitrirung von s-m-Xylenol erhältliche Nitroxylenol. Erwies sich das aus s-m-Xylenol erhaltene Nitroxylenol als identisch mit dem durch Oxydation des Oxims erhaltenen, so war die Constitution des letztern erkannt, indem ja die Stellung der Hydroxylgruppe im s-m-Xylenol bekannt ist. Waren aber diese beiden Nitroxylenole nicht identisch mit einander, so war die Constitution des Oxims ebenfalls klargelegt, sobald der aus dem

s-m-Xylenol erhaltene Nitrokörper, reducirt und oxydirt, Chinon lieferte.

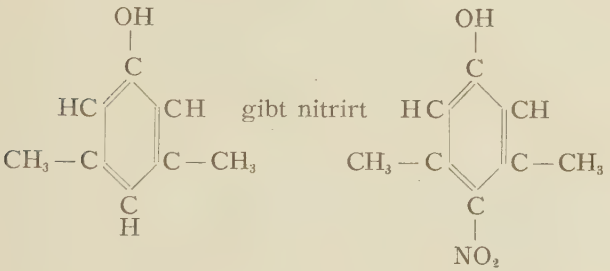
Zur Darstellung der Nitroverbindung wurde s-m-Xylenol in Eisessig gelöst und unter Kühlung die berechnete Menge ganz concentrirter Salpetersäure zugefügt; dann wurde mit viel Wasser versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Es schieden sich lange hellgelbe Nadeln ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Ich erhielt so feine, goldgelbe biegsame Nadeln, die bei 56° schmolzen. Die Analyse bestätigte, dass Nitroxylenol vorlag.

0.1052 gr. Substanz gaben 8 cbcm. feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 17° C. und einem Druck von 723 mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9NO_3$
N	8.34	8.38

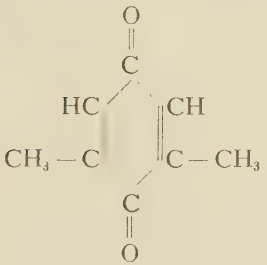
Der so erhaltene Nitrokörper unterscheidet sich von dem aus dem Oxim erhaltenen ganz beträchtlich sowohl durch seine Krystallform als auch durch eine Schmelzpunktdifferenz von 111° C; es kann daher von einer Identität dieser beiden Verbindungen nicht die Rede sein. Nun gibt aber diese Nitroverbindung, reducirt und oxydirt, einen sehr lebhaften Chinongeruch, es muss demnach die Amidogruppe in dem durch die Reduction entstandenen Amidoxylenol und folglich auch die Nitrogruppe in der Nitroverbindung zu der Hydro-

xylgruppe, deren Stellung ja bekannt ist, in der Parastellung sich befinden:



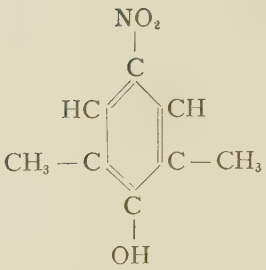
s-m-Xylenol

s-p-nitro-m-Xylenol
gibt reducirt und oxydirt

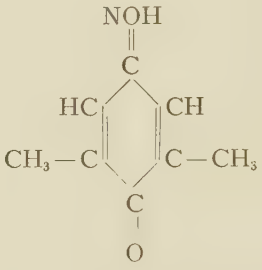


m-Xylochinon.

Nun ist aber dieser Nitrokörper nicht identisch mit demjenigen, der aus m-Xylochinonoxim erhalten wurde; letzterer enthält aber als Derivat des m-Xylochinons die Nitrogruppe ebenfalls in Parastellung zur Hydroxylgruppe; er muss daher die folgende Constitution besitzen:



und ist also p-Nitro-v-m-Xylenol. Hat der Nitrokörper aber diese Constitution, so ist das Oxim so zu schreiben:



a.

Es ist also die Einwirkung des Hydroxylamins wie beim Toluchinon an dem von der Seitenkette entfernten Sauerstoffatom erfolgt.

Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, das zweite Sauerstoffatom im m-Xylochinon durch die Isonitrosogruppe zu ersetzen, auch nicht durch Benützung der von Nietzki zu diesem Zwecke angewandten Methoden.

II.

Ueber die Carbaniloxime.

Da bekanntlich die meisten hydroxylhaltigen Körper, wie die Alkohole und die Phenole, mit Phenylcyanat unter Bildung von Phenylcarbaminsäureestern zusammentreten, so schien es sehr wahrscheinlich, dass sich auch die Oxime ähnlich verhalten. Es war zu erwarten, dass z. B. Benzaldoxim mit Phenylcyanat im Sinne folgender Gleichung reagire:

$$C_6H_3CHNOH + CONC_6H_5 = C_6H_5CHNOCONHC_6H_5.$$

Eine derartige Reaction bot nach verschiedenen Richtungen Interesse dar; erstens ermöglichte sie, aus flüssigen Oximen, die ja sonst nicht leicht charakterisirt werden können, leicht darstellbare Derivate zu erhalten; dann konnte die Reaction

dazu dienen, um die Oximidogruppe in Körpern nachzuweisen, in denen ihr Vorhandensein noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist; hierbei kam noch der Vortheil in Betracht, dass, da die Einwirkung von Phenylcyanat in Abwesenheit von Wasser und Alkohol vorgenommen wird, die Umlagerung im Moment der Reaction ausgeschlossen ist. Endlich schien es auch möglich, mit Hilfe derartiger Phenylcarbaminsäurester in den substituirten Oximen Condensation unter Bildung ringförmiger Molecüle zu erzielen. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, habe ich das Verhalten der Oxime gegen Phenylcyanat studirt. Es hat sich dabei folgendes Resultat ergeben:

1) Die Acetoxime der Fettreihe sowohl wie der aromatischen Reihe reagiren unter Bildung von Phenylcarbaminsäureestern.

2) Die Aldoxime der aromatischen Reihe reagiren in gleichem Sinne.

3) Die Aldoxime der Fettreihe reagiren ebenfalls mit Phenylcyanat, doch ist das Endprodukt der Reaction kein Phenylcarbaminsäureester, sondern es entstehen Diphenylharnstoff und schmierige Produkte; die Einwirkung von Phenylcyanat beruht also hier nur auf Wasserentziehung.

Die Phenylcarbaminsäureester der Oxime bezeichne ich als Carbaniloxime. Das oben erwähnte Einwirkungsprodukt von Phenylcyanat auf Benzaldoxim nenne ich Carbanilbenzaldoxim, das Ein-

wirkungsprodukt auf Acetoxim $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = NOH$ bezeichne ich als Carbanilacetoxim.

Die Carbaniloxime sind indifferente Substanzen, die ziemlich leicht zerfallen; ihr Verhalten beim Erhitzen mit Alkohol und Alkali ist beim Carbanilbenzaldoxim näher studirt worden und wird bei diesem Körper ausführlich beschrieben.

Einwirkung von Phenylcyanat auf die Aldoxime.

Carbanilbenzaldoxim

$C_6H_5CH\,NO\,CO\,NH\,C_6H_5$.

Löst man ein 1 Molec. Benzaldoxim in Benzol und fügt hierauf 1 Molec. Phenylcyanat zu, so erwärmt sich das Gemisch bedeutend; wird hierauf noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und sodann im Vacuum verdunstet, so erhält man eine weisse Masse, die behufs weiterer Reinigung aus Benzol oder auch aus Alkohol umkrystallisirt wird. Es werden so schöne, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 136° C. erhalten, die, wie die Analyse zeigte, aus Carbanilbenzaldoxim bestehen. Es hatte sich also das Phenylcyanat glatt mit dem Benzaldoxim verbunden.

I. 0.1670 gr. Substanz gaben 0.4303 gr. Kohlensäure und 0.0786 gr. Wasser.

II. 0.1500 gr. Substanz gaben 15.3 cbcm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 730 mm. und einer Temperatur von 15°.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2$
	I.	II.	
C	70.27	—	70.0
H	5.22	—	5.0
N		11.66	11.46

Verhalten des Carbanilbenzaldoxims beim Erhitzen.

Als ich Carbanilbenzaldoxim über seinen Schmelzpunkt erwärmte, beobachtete ich lebhafte Gasentwicklung, während als Rückstand ein mit Krystallen durchsetztes Oel zurückblieb. Das Gas erwies sich als Kohlensäure. Der Rückstand wurde mit Aether behandelt; das Oel ging in Lösung, während die Krystalle zurückblieben. Diese besassen den Schmelzpunkt 235° und zeigten auch sonst alle Eigenschaften des Diphenylharnstoffs. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein nach bittern Mandeln riechendes Oel, das sich als

Benzonitril enthaltend erwies. Es gab nämlich beim Verseifen mit alkoholischem Kali Benzoësäure. Diese Zersetzungsprodukte des Carbanilbenzaldoxims deuten darauf hin, dass zunächst die Verbindung in ihre Componenten, Benzaldoxim und Phenylcyanat gespalten wird, die bei der hohen Temperatur unter Wasserentziehung reagiren. Es entsteht Benzonitril, das gewöhnliche Produkt, in welches wasserentziehende Mittel das Benzaldoxim verwandeln, während das Phenylcyanat mit dem Wasser Diphenylharnstoff und Kohlensäure liefert:

$$\text{I.}\quad C_6H_5CHNOCONHC_6H_5 = C_6H_5CHNOH + CONC_6H_5$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5CHNOH + 2CONC_6H_5 = C_6H_5CN + \begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2.$$

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Carbanilbenzaldoxim.

Carbanilbenzaldoxim wurde in einem kleinen Kölbchen mit alkoholischem Kali zusammengebracht und hierauf längere Zeit auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Bald trat Lösung ein und es schieden

sich aus der mit viel Wasser versetzten Lösung nach einiger Zeit hübsche, weisse Nadeln aus, die bei 44° schmolzen und demzufolge wohl aus Monophenylcarbaminsäureaethylester (Schmelzpunkt 52°) bestanden. Das Filtrat wurde mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen verdunstet; ich erhielt eine Flüssigkeit, die den charakterischen Geruch des Benzaldoxims besass; dass wirklich Benzaldoxim vorlag, wurde dadurch nachgewiesen, dass die Flüssigkeit, in wenig Benzol gelöst und mit Phenylcyanat versetzt, nach dem Verdunsten wieder Carbanilbenzaldoxim ergab. Das alkoholische Kali hat auf das Carbanilbenzaldoxim somit folgendermassen eingewirkt:

$$C_6H_5CHNOCONHC_6H_5 + C_2H_5OH = CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5CHNOH.$$

Carbanilanisaldoxim

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\CHNOCONHC_6H_5.\end{matrix}$$

Analog dem Benzaldoximkörper bildet sich das Carbanilanisaldoxim, wenn man auf 1 Molec. Anisaldoxim, in Benzol gelöst, 1 Molec. Phenylcyanat einwirken lässt.

Man erhält nach dem Verdunsten im Vacuum lange feine verfilzte Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden. Ihr Schmelzpunkt liegt dann bei 82°; wie die Analyse ergab, bestehen sie aus Carbanilanisaldoxim $C_{15}H_{14}N_2O_3$.

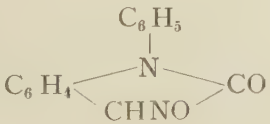
0.1264 gr. Substanz gaben 11.7 cbcm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 726 mm. und einer Temperatar von 17.5°.

	Gefunden	Berechnet
N	10.29	10.37

Dicarbanilsalicylaldoxim

$$C_6H_4\begin{cases}O\,CO\,NH\,C_6H_5\\ CH\,NO\,CO\,NH\,C_6H_5.\end{cases}$$

Bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf Salicylaldoxim schien es nicht ausgeschlossen, dass die Reaction unter Wasserabspaltung zu einer Ringbildung führt. Es war möglich, dass eine Verbindung



gebildet wurde. Indessen erfüllte sich diese Hoffnung nicht, vielmehr reagirten beide Hydroxylgruppen des Salicylaldoxims mit zwei Molec. Phenylcyanat und es entstand Dicarbanilsalicylaldoxim:

$$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CHNOH \end{cases} + 2CONC_6H_5 =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} OCONHC_6H_5 \\ CHNOCONHC_6H_5 \end{cases}$$

Zur Darstellung des Körpers löst man reines Salicylaldoxim in trockenem Benzol, fügt die berechnete Menge Phenylcyanat zu und kocht hierauf längere Zeit auf dem Wasserbad, bis der ausfallende, gelbe Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Dann wird abfiltrirt und zweimal aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so kleine, in reinem Zustand farblose Schüppchen vom Schmelzpunkt 115°; wie die Analyse zeigte, hatten sich zwei Molecüle Phenylcyanat mit einem Molecül Salicylaldoxim ohne Abspaltnng von Wasser glatt verbunden.

I. 0.1486 gr. Substanz gaben 0.3651 gr. Kohlensäure und 0.0675 gr. Wasser.

II. 0.1284 gr. Substanz gaben 12.7 cbcm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 730 mm. und einer Temperatur von 18°.

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3O_4$
	I	II	
C	67.0	—	67.16
H	5.03	—	4.53
N		11.56	11.20

Carbanilfurfuraldoxim

$C_4H_3OCHNOCONHC_6H_5$.

Diese Verbindung bildet sich ähnlich wie die vorigen, wenn man 1 Molec. Phenylcyanat auf 1 Molec. Furfuraldoxim, in Benzol gelöst, einwirken lässt. Die Reaction findet unter starker Erwärmung statt; verdunstet man im Vacuum, so scheiden sich aus der Lösung Krystalle ab, die durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Benzol von der noch anhaftenden rothen Schmiere befreit werden. Man erhält so Nadeln vom Schmelzpunkt 138°, die der Analyse zufolge aus Carbanilfurfuraldoxim bestehen.

0.1123 gr. Substanz gaben 12.4 cbcm. feuchten Stickstoff bei 726 mm. Druck und einer Temperatur von 16°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_3$
N	12.33	12.17

In Alkohol und Benzol ist der Körper leicht löslich.

Einwirkung von Phenylcyanat auf die Aldoxime der Fettreihe.

So regelmässig und glatt die Einwirkung von Phenylcyanat auf die Aldoxime der aromatischen Reihe verläuft, so wenig liefert sie bei den Aldoximen der Fettreihe, nach den von mir vorgenommenen Versuchen zu urtheilen, befriedigende Resultate. Zu meinen Versuchen verwendete ich Propionaldoxim und Valeraldoxim, die ich in Benzollösung mit Phenylcyanat zusammenbrachte. Wiederholte Versuche lieferten kein befriedigendes Resultat; stets trat lebhafte Erwärmung des Gemisches ein, das Reactionsprodukt bestand aber immer aus einer zähen Flüssigkeit, die erst nach langer Zeit Diphenylharnstoff ausschied; es hat also in diesem Falle das Phenylcyanat nur wasserentziehend eingewirkt.

Einwirkung von Phenylcyanat auf die Acetoxime.

Carbanilacetoxim

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = NO\,CO\,NH\,C_6H_5.$$

0.5 gr. reines Acetoxim werden in wenig Benzol gelöst und hierauf 0.8 gr. Phenylcyanat zugesetzt. Die Mischung erwärmt sich stark und scheidet nach dem Verdunsten im Vacuum schöne seidenglänzende Nadeln ab, die durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden. Dieselben schmelzen bei 108° und bestehen, wie die Analyse ergab, aus Carbanilacetoxim.

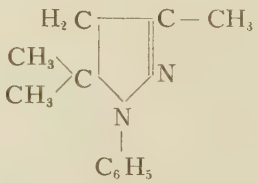
	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_2$.
N	14.70	14.58

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird der Körper zersetzt. Es entweicht Kohlensäure, Diphenylharnstoff lässt sich im Rückstand nachweisen, ferner eine kleine Menge eines basisch riechenden Oeles. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich hierbei ein Körper aus der Reihe der Aldine bildet.

Einwirkung von Phenylcyanat auf Mesityloxim.

Es schien mir darum von Interesse, die Reactionsfähigkeit des Mesityloxims gegen Phenylcyanat zu prüfen, weil die Formel dieses Körpers noch nicht ganz sicher festgestellt schien.

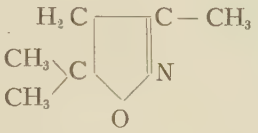
E. Fischer[1]) hat bekanntlich gefunden, dass die Einwirkungsprodukte von Phenylhydrazin auf Mesityloxyd, wie auf andere ungesättigte Aldehyde und Ketone, nicht gewöhnliche Hydrazone sind, sondern vielmehr Pyrazoline. Speziell der aus Mesityloxyd erhaltene Körper ist ein Trimethylphenylpyrazolin von der Formel:



Nun ist es nicht ausgeschlossen, dass das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf Mesityloxyd, da ja Oxime und Hydrazone gewöhnlich

[1]) Annalen 239. p. 194.

analoges Verhalten zeigen, gar kein Oxim, sondern ein Oxazolin sei, dem dann die Formel



zukommen würde. Dass das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf Mesityloxyd sonst den Oximen zuvorkommende Reactionen zeigt, wie z. B., dass es sich in Alkalien löst, wäre noch kein zwingender Grund für die Annahme der Oximformel, da sich der Körper in Gegenwart von Alkali umlagern könnte. Bei der Carbanilreaction, die in Benzollösung vor sich geht, wäre aber eine eventuelle Umlagerung ausgeschlossen. Ist nun die Verbindung ein Oxim, so muss sie ein Carbanil-oxim liefern, ist sie hingegen ein Oxazolin, so kann, wie ein Blick auf die Formel zeigt, keinerlei Einwirkung stattfinden.

Der Versuch hat nun ergeben, dass Mesityl-oxim in Benzollösung leicht mit Phenylcyanat reagirt. Damit ist die Oximformel bewiesen. Das Einwirkungsprodukt konnte übrigens nicht analysenrein erhalten werden, da es ein Oel ist.

Carbanilacetophenoxim

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \diagup C = NO\,CO\,NH\,C_6H_5.$$

Diese Verbindung wird wie die vorhergehenden durch Einwirkung von 1 Molec. Phenylcyanat auf 1 Molec. Acetophenoxim erhalten Im Vacuum verdunstet, hinterlässt die Lösung eine weisse Masse, die durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Man erhält dann weisse Nädelchen, die bei 126° schmelzen. Die Analyse ergab auf die Formel $C_{15}H_{14}N_2O_2$ stimmende Zahlen.

0.1624 gr. Substanz gaben 16.4 cbcm. feuchten Stickstoff bei einem Druck von 716 mm. und einer Temperatur von 18°.

	Gefunden	Berechnet
N	10.97	11.02

Carbanilacetophenoxim wurde in einem kleinen Kölbchen bis zum Schmelzen erhitzt, wobei lebhafter Carbanilgeruch auftrat. Der Kolbeninhalt wurde hierauf mit heissem Benzol ausgezogen, das beim Erkalten ein weisses Krystallpulver ausschied; dasselbe hatte den Schmelzpunkt 235° und bestand demnach jedenfalls aus Diphenylharnstoff. Die kalte Benzollösung hinterliess beim Verdunsten

einen Körper, der vermuthlich aus zurückgebildetem Carbanilacetophenoxim, verunreinigt mit etwas Diphenylharnstoff, bestand. Auch hatten sich geringe Mengen einer basischen Substanz gebildet. Die Zersetzung hat demnach in der Hauptsache in folgender Weise stattgefunden:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!\rangle C = NO\,CO\,NH\,C_6H_5 = \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!\rangle C = NOH + CO\,NC_6H_5.$$

Die beiden Producte der Zersetzung vereinigen sich beim Erkalten zum grössten Theil wieder zur ursprünglichen Verbindung. Ein Theil des Oxims scheint durch den wasserentziehenden Einfluss des Carbanils das basische Product zu liefern, wobei gleichzeitig Diphenylharnstoff entsteht.

Carbanilbenzophenoxim

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!\rangle = CNO\,CO\,NH\,C_6H_5$$

1 gr. reines Benzophenoxim wird, in Benzol gelöst, mit 0.64 gr. Phenylcyanat versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper aus, der durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wird. Der

Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 176°; die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1196 gr. Substanz gaben 10.2 cbcm. feuchten Stickstoff bei 701.5 mm. Druck und einer Temperatur von 16°.

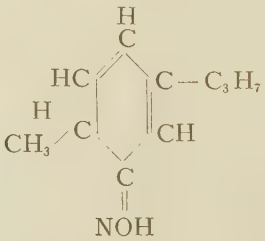
	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2$.
N	9.16	8.86

Dieser Körper stellt, unter dem Mikroscop betrachtet, hübsche weisse Nädelchen dar. Etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt diese Verbindung ebenfalls in Benzophenoxim und Phenylcyanat.

Carbanilcarvoxim

$C_{10}H_{14}NOCONHC_6H_5$.

Diese Verbindung wird durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Carvoxim, dem folgende Constitutionsformel zukommt,



erhalten. Die Reaction findet unter lebhafter Erwärmung statt und wird durch gelindes Erwärmen

noch beschleunigt. Verdunstet man hierauf im Vacuum, so hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, die aus Benzol umkrystallisirt wird. So gereinigt, bildet das Reactionsprodukt schöne, glänzende Prismen, die bei 130° schmelzen. Die Analyse zeigte, dass Carbanilcarvoxim vorlag.

0.1447 gr. Substanz gaben 13.4 cbcm. Stickstoff bei 722 mm. Druck und einer Temperatur von 17°.

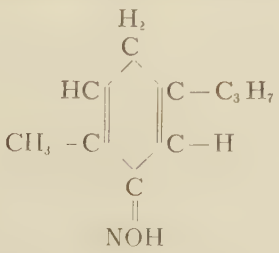
	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O_2$.
N	10.19	9.86

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Carbanilisocarvoxim

$C_{10}H_{14}NO\,CO\,NH\,C_6H_5$.

Lässt man Phenylcyanat auf das von H. Goldschmidt und Kisser[1]) aufgefundene Isocarvoxim, dem höchst wahrscheinlich die Constitutionsformel



[1]) Berl. Ber. XX 2073.

zukommt, einwirken und zwar je ein Molec. Phenylcyanat auf ein Molec. des Oxims, so tritt lebhafte Erwärmung des Gemisches ein, und man erhält durch Verdunsten der Lösung im Vacuum einen weissen, körnigen Körper, der durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol rein erhalten wird. Das Reactionsprodukt stellt dann, unter dem Mikroscop betrachtet, kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar, die bei 150° schmelzen. Die Analyse ergab auf die Formel $C_{17}H_{20}N_2O_2$ stimmende Zahlen.

0.1483 gr, Substanz gaben 13.6 cbcm. Stickstoff bei 724 mm. Druck und einer Temperatur von 19°.

	Gefunden	Berechnet
N	10.03	9.86

Diese Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Einwirkung von Phenylcyanat auf Nitrosoterpen.

Wie oben bemerkt worden ist, gibt uns das Verhalten des Phenylcyanates gegen Körper mit Hydroxylgruppen ein Mittel in die Hand, diese

letztern nachzuweisen. So musste z. B. das von Tilden und Shenstone aus Terpentinöl mittelst Nitrosylchlorid dargestellte Nitrosoterpen $C_{10}H_{15}NO$ mit Phenylcyanat höchst wahrscheinlich reagiren, indem durch die Arbeiten von Goldschmidt und Zürrer[1]) die oximartige Natur dieses Körpers ziemlich feststeht; Goldschmidt und Zürrer haben darum für denselben den Namen Pinoxim vorgeschlagen. Wie sich nun gezeigt hat, reagirt Phenylcyanat in der That mit diesem Körper; es liegt daher ein weiterer Grund vor, das Nitrosoterpen als Pinoxim aufzufassen. Das Reactionsprodukt konnte, da ich nur kleine Mengen Pinoxim anwandte, nicht gereinigt werden.

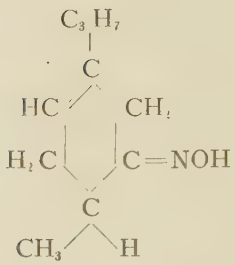
Doch beweist das Eintreten der Reaction genügend den Oximcharakter des Nitrosoterpens.

Carbanilcamphoroxim

$C_{10}H_{16}NOCONHC_6H_5$.

Von grossem Interesse schien mir die Einwirkung von Phenylcyanat auf das von Nägeli aufgefundene Camphoroxim

[1]) Berl. Ber. XVIII p. 2220.



zu sein. Es war nämlich möglich, dass es mit letzterem reagire unter Abspaltung von Wasser und Bildung des Nitriles der Campholensäure, des Camphoroximanhydrides $C_9H_{15}CN$; gibt ja Camphoroxim auch mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt, nicht eine Acetylverbindung, sondern unter Wasserabgabe das Anhydrid. Die Untersuchung hat nun ergeben, dass Camphoroxim sich ganz analog wie andere Oxime verhält, d. h. es bildet mit Phenylcyanat einen Phenylcarbaminsäureester.

1 Molec. Phenylcyanat wird mit 1 Molec. Camphoroxim, letzteres in Benzol gelöst, zusammengebracht, worauf sehr starke Erwärmung eintritt; zur Vervollständigung der Reaction wird noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Verdunstet man sodann die Lösung im Vacuum, so scheidet sich nach einiger Zeit ein fester, weisser Körper aus, der auf der Thonplatte abgepresst und nochmals aus Benzol umkrystallisirt wird. Es werden so farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln erhalten, die bei 94° schmelzen. Wie die Analyse zeigte, be-

stehen diese aus Carbanilcamphoroxim, indem gleiche Molecüle Phenylcyanat und Camphoroxim sich verbunden haben.

0.1242 gr. Substanz gaben 10.7 cbcm. Stickstoff bei 722 mm. Druck und einer Temperatur von 19°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O_2$
N	9.97	9.79

Um die Zersetzung des Carbanilcamphoroxims zu studiren, wurde 1 gr. dieser Verbindung in einem kleinen Fractionirkölbchen, dessen seitliches Rohr in eine Lösung von Barythydrat tauchte und das mit einem Thermometer versehen war, auf etwa 120°—130° erwärmt. Bei dieser Temperatur entwickelte der geschmolzene Körper reichliche Mengen von Kohlensäure, die durch das vorgelegte Barythydrat streichend, dort einen dichten Niederschlag von Bariumcarbonat hervorbrachte. Sobald die Gasentwicklung etwas nachgelassen, wurde die Temperatur langsam gesteigert; bei 220° ging sodann eine farblose, stark nach Campher riechende Flüssigkeit über, die ihrem characteristischen Geruch und ihrem Siedepunkt (216—218°C.) nach zu urtheilen, aus Camphoroximanhydrid $C_9H_{15}CN$ bestand. Im Kölbchen hinterblieb Diphenylharnstoff. Es ist also die Zersetzung in folgender Weise verlaufen:

$$C_{10}H_{16}NOCONHC_6H_5 = 2\,C_9H_{15}CN$$
$$C_{10}H_{16}NOCONHC_6H_5$$
$$+ CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases} + CO_2 + H_2O.$$

Einwirkung von Phenylcyanat auf Hydrazone.

Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob Phenylcyanat nicht mit den den Oximen so nahestehenden Hydrazonen, den Condensationsprodukten von Hydrazinen mit Aldehyden und Ketonen, zu reagiren im Stande ist. In den von primären Hydrazinen abgeleiteten Hydrazonen ist eine Imidgruppe enthalten; Phenylcyanat reagirt aber in manchen Fällen mit imidhaltigen Verbindungen wie die Arbeiten von Goldschmidt, Holm[1]) und Molinari[2]) ergeben haben; so gibt es z. B. mit Diazoamidobenzol den Diazobenzoldiphenylharnstoff, indem es die Imidgruppe in ersterem Körper angreift:

$$C_6H_5NH - N = N - C_6H_5 + CONC_6H_5 =$$
$$C_6H_5N\begin{cases} CONHC_6H_5 \\ N = NC_6H_5. \end{cases}$$

Es schien nun möglich, dass z. B. Benzylidenhydrazon in ganz ähnlicher Weise sich mit Phenyl-

[1]) Berl. Ber. XXI p. 1021.
[2]) Berl. Ber. XXI p. 2557.

cyanat umsetzt, wie dies durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_6H_5CH = N - NHC_6H_5 + CONC_6H_5 =$$
$$C_6H_5CH = N - N\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\ \diagdown CONHC_6H_5.\end{matrix}$$

Um dies zu untersuchen, bereitete ich mir aus Benzaldehyd und Phenylhydrazin Benzylidenhydrazon und liess auf letzteres Phenylcyanat unter verschiedenen Bedingungen einwirken; ich konnte jedoch auf keine Weise eine Reaction erzielen, so dass es scheint, dass die Phenylhydrazone mit Phenylcyanat nicht zu reagiren im Stande sind.

Diese Beobachtung schien mir geeignet, zur Lösung der Frage beizutragen, ob die Oxyazobenzole, wie es bisher angenommen worden ist, diazosubstituirte Phenole sind oder aber, ob sie als Hydrazone von Chinonen betrachtet werden müssen; ich wählte zu meinem Versuch das sogenannte Benzolazo-β-Naphtol; diesem Körper kommt nach der bisherigen Formel folgende Constitution zu:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N = NC_6H_5\ (\alpha)\\ \diagdown OH\ (\beta)\end{matrix}$$

anderseits aber kann es als α-Phenylhydrazon des β-Naphtochinons betrachtet werden.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup\!\diagup N - NHC_6H_5\ (\alpha)\\ \diagdown\!\diagdown O\ (\beta)\end{matrix}$$

Ist die erste Formel richtig, so ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dass der Körper mit Phenylcyanat reagirt, da, wie namentlich aus den Arbeiten von Lloyd-Snape[1]) hervorgeht, die verschiedensten Phenole mit Phenylcyanat zu Phenylcarbaminsäureestern zusammentreten. Es war demnach ein Körper von folgender Constitution zu erwarten:

$$C_{10}H_6\begin{cases} N = N - C_6H_5\ (\alpha) \\ O - CONHC_6H_5\ (\beta). \end{cases}$$

Ist hingegen die zweite Formel die richtige, so dürfte kaum eine Einwirkung stattfinden, da nach dem oben angegebenen Versuche Phenylcyanat mit Hydrazonen nicht reagirt.

Ich liess nun auf Benzolazo-β-Naphtol Phenylcyanat unter den verschiedensten Bedingungen einwirken; zuerst kochte ich die Mischung am Rückflusskühler, dann erhitzte ich im Rohr bei 100°, 150° und 200°; in keinem Falle war eine Einwirkung zu bemerken; stets erhielt ich unverändertes Benzolazo-β-Naphtol zurück. Diese Unfähigkeit mit Phenylcyanat zu reagiren, scheint dafür zu sprechen, dass keine Hydroxylgruppe vorhanden ist, sie macht die Hydrazonformel des Körpers sehr wahrscheinlich.

---

[1]) Berl. Ber. XVIII p. 2428.

III.

Ueber das Thiënaethylamin.

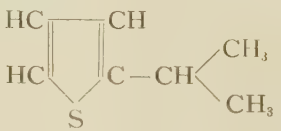
Wie Prof. Goldschmidt[1]) gezeigt hat, werden die Oxime durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff, der zweckmässig aus 2.5 prozentigem Natriumamalgam und Essigsäure entwickelt wird, zu Aminen reducirt. So gibt z. B. auch das Furfuraldoxim ein derartiges Amin, das Furfurylamin $C_4H_3OCHNH_2$. Wie ich nun gefunden habe, lässt sich auch das von Arnold Peter[2]) dargestellte Acetothiënonoxim in gleicher Weise unter Bildung eines Amins reduciren.

Ich stellte mir nach der Vorschrift von Peter Acetothiënon aus Thiophen, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid dar und verwandelte dieses durch Kochen mit einer Hydroxylaminlösung in das Oxim. Die Reduction nahm ich zuerst bei ca. 30°

[1]) Berl. Ber. XIX, 3232,
[2]) Berl. Ber. XVII p. 2643.

vor. Sie verlief sehr rasch, die Masse färbte sich dunkel und es entwickelten sich ziemliche Mengen von Schwefelwasserstoff.

Ich änderte nun das Verfahren in der Weise, dass ich die Reduction in einer Kältemischung bei -5^0 vornahm. 11 gr. Oxim wurden mit 20 cbcm. Alkohol übergossen und nach und nach 260 gr. 2.5 procentiges Natriumamalgam und 20 gr. Eisessig eingetragen, und zwar derart, dass die Masse immer saure Reaction zeigte und die Temperatur den Nullpunkt nie überstieg. Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff war hierbei nur in ganz geringem Masse wahrnehmbar. Nach vollendeter Reduction wurde in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung hinterblieb ein Oel, das der Fractionirung unterworfen wurde. Die Hauptmenge ging bei 185—187°. (uncorr.) über. Es war eine farblose Flüssigkeit von basischem Geruch, die beim Stehen an der Luft rasch Kohlensäure anzog und zu einer wachsartigen Masse erstarrte. In Wasser ist der Körper löslich, Alkalien scheiden ihn aus der Lösung ab. Der Analyse zufolge lag Thiënaethylamin vor:



0.2077 gr. gaben 20.2 cbcm. Stickstoff bei einem Druck von 720 mm. und einer Temperatur von 20°.

	Gefunden	Berechnet für C_6H_9SN
N	10.52	11.03

Die Reduction hat somit nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$C_4H_3SC(NOH)CH_3 + 4H = C_4H_3SCHNH_2CH_3 + H_2O.$$

Hervorzuheben ist, dass auch bei dieser Thiophenverbindung der Siedepunkt nahezu derselbe ist wie bei der analogen Benzolverbindung, indem das von Tafel[1]) dargestellte Phenylaethylamin $C_6H_5CH\langle^{NH_2}_{CH_3}$ bei 182—185° siedet.

Die neue Base zersetzte sich mit Salzsäure. Hingegen gelang es durch langsames Eindunsten der essigsauren Lösung, ein in farblosen, langen Nadeln krystallisirendes Acetat zu erhalten. Dieses ist in Wasser sehr leicht löslich. Es besitzt die Zusammensetzung $C_6H_9SN, C_2H_4O_2$.

0.0862 gr. gaben 0.1097 Baryumsulfat.

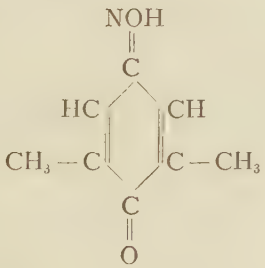
	Gefunden	Berechnet
S	17.46	17.11

[1]) Berl. Ber. XIX p. 1929.

Die Benzoylverbindung des Thiënaethylamins, $C_4H_3S.CH\begin{cases}NH-C_7H_5O,\\CH_3\end{cases}$ wurde durch Eintragen der berechneten Menge Benzoylchlorid in die ätherische Lösung der Base erhalten. Von dem ausgeschiedenen öligen salzsauren Salz wurde abfiltrirt. Nach langsamem Verdunsten des Aethers hinterblieben weisse, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkte 95°. Die Benzoylverbindung zeigt die Indopheninreaction mit rothviolettem Farbenton.

Zusammenfassung.

I. **M-Xylochinon** gibt, mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt, ein **Monoxim**, das folgende Constitution besitzt:



II. **Phenylcyanat** reagirt mit den **Acetoximen der Fettreihe** und den **Acetoximen** und **Aldoximen der aromatischen Reihe** unter Bildung von **Phenylcarbaminsäureestern.** Es wurden folgende Ester erhalten:

1) **Carbanilbenzaldoxim** $C_6H_5CHNOCONHC_6H_5$.

2) **Carbanilanisaldoxim** $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CHNOCONHC_6H_5\end{cases}$.

3) **Dicarbanilsalicylaldoxim** $C_6H_4\begin{cases}OCONHC_6H_5\\CHNOCONHC_6H_5\end{cases}$.

4) **Carbanilfurfuraldoxim** $C_4H_3OCHNOCONHC_6H_5$

5) **Carbanilacetoxim** $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CNOCONHC_6H_5$.

6) **Carbanilacetophenoxim** $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CNOCONHC_6H_5$

7) **Carbanilbenzophenoxim** $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CNOCONHC_6H_5$.

8) **Carbanilcarvoxim** $C_{10}H_{14}NOCONHC_6H_5$.

9) **Carbanilisocarvoxim** $C_{10}H_{14}NOCONHC_6H_5$.

10) **Carbanilcamphoroxim** $C_{10}H_{16}NOCONHC_6H_5$.

III. **Acetothiënonoxim** $C_4H_3SC(NOH)CH_3$ gibt durch Reduction mit Natriumamalgam **Thiënaethylamin** $C_4H_3SCHNH_2CH_3$.